PHOTOLYSE VON HALOGENALKYLEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Henny Schneider

aus Basel.

Mit 12 Figuren im Text.

1924
Buchdruckerei C. GASS
Birsfelden

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der :-: philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren :-:
Dr. A. L. BERNOULLI und Dr. FR. FICHTER.

BASEL, den 5. Juli 1923.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. A. BUXTORF
Dekan.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0073

Einleitung.

BENRATH [1]) hat nachgewiesen, daß Gemische von Wasser und aliphatischen resp. aromatischen Halogenverbindungen durch die ultravioletten Strahlen rasch hydrolytisch gespalten werden.

Seine qualitativen Versuche haben gezeigt, daß sie unter Abspaltung von Halogen, das sich mit einem Wasserstoffatom vom zugesetzten Wasser verbindet, in die entsprechenden Alkohole oder Phenole übergehen.

Zum Beispiel:

$$C_2H_5Br + HOH = C_2H_5OH + HBr$$
$$C_6H_5Br + HOH = C_6H_5OH + HBr$$
$$CHCl_3 + HOH = HCOOH + 3HCl$$

Unsere Aufgabe war, die von BENRATH qualitativ unsersuchte Zersetzung der Halogenalkyle mit Wasser im ultravioletten Lichte zunächst

1. am Bromäthyl messend zu verfolgen und zu untersuchen welche photochemische Reaktion stattfindet; die Ordnung der Lichtreaktion, sowie diejenige der parallelen Dunkelreaktion zu bestimmen,
2. den Einfluß der Temperatur und der Konzentration der Komponenten zu verfolgen, ferner
3. die Abhängigkeit der speziellen Reaktionsgeschwindigkeit von der Art der Substitution, durch Messungen an Cl-, Br- und J-Alkylen aufzuklären.

Endlich wurden orientierende Versuche über die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit bei Isomeren vorgenommen.

---

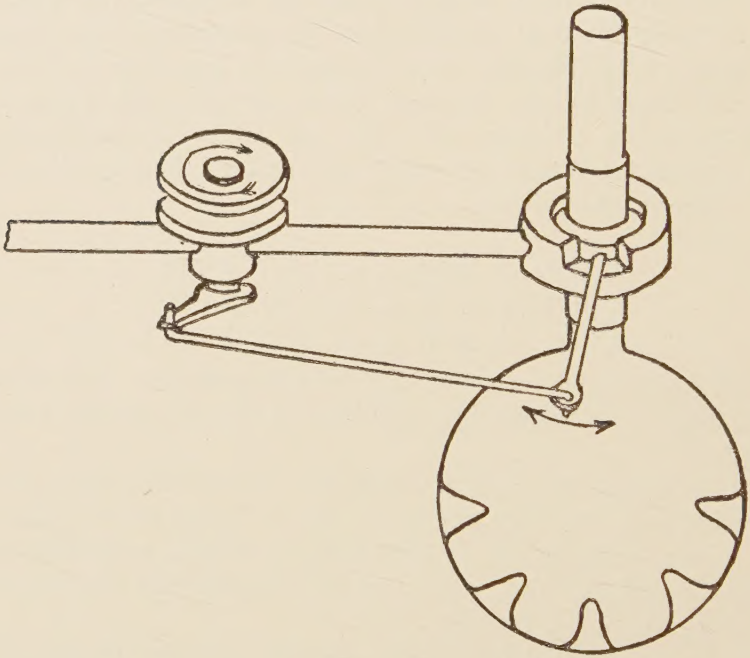
[1]) L. A. 222. 382. 1911

Versuchsanordnung.

Vorversuche.

Da in der Abhandlung von BENRATH keine näheren Angaben über die Versuchsanordnung gegeben waren, haben wir zunächst Bromäthyl in Wasser emulgiert und so die Mengen der Spaltungsprodukte gemessen. Zu diesem Zwecke konstruierten wir folgenden Apparat:

Fig. 1



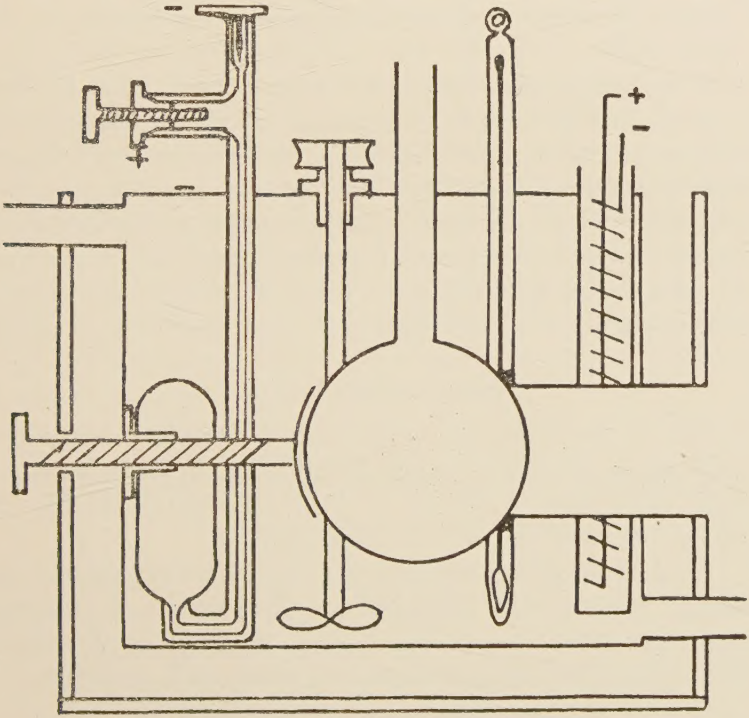
Um die Flüssigkeit in fortwährender Bewegung und in feinster Emulsion zu erhalten, wurde der Quarzkolben in einer hin und her drehbaren Hülse befestigt. Dieses Pendeln wurde mittelst eines seitlich an der Hülse angebrachten Hebelarmes, der mit einem Gestänge auf ein Exzenterwerk übersetzt war, betätigt. Damit eine fein verteilte Emulsion erzielt werden konnte, wurden in den Quarzkolben Nocken eingeblasen, die sich auf einem vertikalen Großkreise befanden.

Doch waren die Resultate mit dieser Anordnung zu ungenau, als auch der Umsatz zu gering, um aus demselben bindende Schlüsse auf den Reaktionsverlauf ziehen zu können.

Die folgenden Versuche wurden deshalb in Lösung durchgeführt. Es wurden Alkohol und Aceton als Lösungsmittel versucht. Doch erwies sich der Alkohol als am geeignetesten und deshalb wurde bei allen Versuchen in alkoholischer Lösung gearbeitet.

Als Lichtquelle wurde eine Heraeus'sche Quecksilberdampflampe benutzt, die es gestattete Versuche bis zu 10 Stunden konstanter Brenndauer ohne Unterbrechung durchzuführen. Die angelegte Spannung betrug 72 Volt, bei einer Stromstärke von 3,4 Ampère. (Akkumulatoren) Das Fenster der Lampe befand sich in einem Abstande von 10 cm. vom Reaktionsgefäß. Der Reaktionsvorgang wurde in einem, für diesen Zweck besonders konstruierten Thermostaten verfolgt.

Fig. 2



Der ca. 100 ccm. fassende Rundkolben aus glasklarem Quarz wurde, wie der Schnitt der Apparatur in Fig. 2 zeigt, auf einen seitlichen Tubus mit Hilfe einer Schraube festgepresst. An der Aufliegestelle des Kolbens auf den Tubus war ein Gummiring in einer Nute eingelassen, um zu verhindern, daß Wasser aus dem Thermostaten herausfliessen konnte und damit der Quarz-

kolben in Folge des starken Spannens der Schraube nicht springen sollte. Als Wärmequelle wurde eine, in einem Rohre steckende Heizspirale verwendet und die Temperaturkonstanz mit Hilfe eines Quecksilber-Toluolregulators, der auf $^1/_{10}$ Grad genau arbeitete, hergestellt. Als Heizstromausschalter fertigen wir uns einen Hebelunterbrecher an, der wie folgt wirkte.

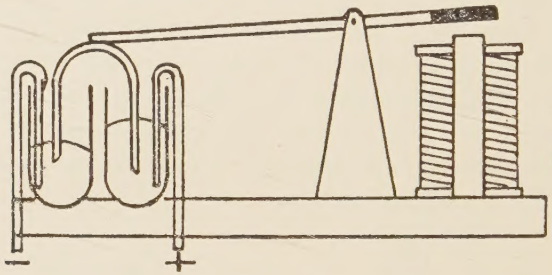


Fig. 3

Beim Steigen der Temperatur wurde der Kontakt im Regulator hergestellt und das Relais erregt, wodurch das Eisenplättchen angezogen und durch Hebelwirkung der Kontaktbügel für den Heizstrom aus den Quecksilbernäpfen herausgezogen wurde. Damit im Regulator an der Berührungsstelle von Quecksilber und Platinspitze kein grosser Löschfunke entstehen konnte, waren die Drahtwindungen der Regulierrelais mit vielen Windungen von geringem Drahtquerschnitte, also mit kleiner Ampèrewicklung, hergestellt.

Ausgangsmaterial.

Das zu den Versuchen angewendete Bromäthyl bezogen wir von der chem. Fabrik vorm. G. SIEGFRIED A. G. Zofingen; die übrigen Halogenalkyle von C. A. F. KAHLBAUM, Berlin. Die Produkte erwiesen sich als chemisch rein.

Als Lösungsmittel verwendeten wir reinen, absoluten Aethylalkohol. Die zu den Versuchen notwendigen, durchsichtigen Quarzkolben stammen aus der Fabrik SILEKTRA, Zürich, die auch alle vorkommenden Reparaturen sachgemäß ausführte.

Analysenmethode.

Vorversuche hatten gezeigt, daß der Umsatz auch nach Verlauf einiger Stunden noch sehr gering war, deshalb waren wir gezwungen, die entstandenen Halogenwasserstoffsäuren mit sehr verdünnter Lauge zu titrieren, damit die Konzentrationsunterschiede nach den verschiedenen Zeiten auch wirklich meßbar waren.

Zu diesem Zwecke stellten wir uns eine exakt $^1/_{100}$ normale Bariumhydroxyd-Lösung her, welche mit Benzin überschichtet wurde, wodurch die Lauge vor Luftzutritt und speziell vor CO_2 geschützt wurde. Wir erreichten so, daß der Titer absolut konstant blieb.

Als Indikator benutzten wir Phenolphtalein. Der Endpunkt der Titration war dann erreicht, wenn eine schwache Rotfärbung der Lösung für kurze Zeit bestehen blieb. Die Versuche haben gezeigt, daß bei der geringen Alkalinität der Base, auch reines Wasser, welches 2 mal destiliert wurde keinen momentanen Farbenumschlag verursachte, sondern daß eine bestimmte Menge Lauge nötig ist, um die Rötung hervorzurufen. Dieser Umstand veranlasste uns, stets die gleiche Menge Wasser zum Verdünnen zuzusetzen, damit die Beobachtungen in dieser Richtung nicht mit Fehler behaftet wurden. Die einzelnen Messungen einer Versuchsreihe wurden wie folgt vorgenommen.

Nachdem Wasser, Halogenalkyl und Alkohol vermischt waren, bestimmten wir in 10 ccm. des unbelichteten Reaktionsgemisches, welches zum Titrieren mit 20 ccm. dest. Wasser verdünnt wurde, den Verbrauch an Bariumhydroxydlösung. Im Verlaufe des Versuches wurden in bestimmten Zeitabständen je 10 ccm. abpipetiert und auf die gleiche Weise titriert. Die Differenz dieser so gefundenen Werte gegen die Anfangstitration ergab dann den bereits gespaltenen Anteil und ließ somit die Menge der entstandenen Halogenwasserstoffsäure berechnen.

Zersetzung resp. Spaltung der gebildeten Halogenwasserstoffsäuren.

STUCKARDT fand bei seinen Untersuchungen an gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren eine Spaltung im ultravioletten Lichte. In alkoholischer Lösung dagegen konnten wir keine Zersetzung der Chlor- und Bromwasserstoffsäure nach Schema

$$2HCl \text{ — } H_2 + Cl_2 \text{ bzw.}$$
$$2HBr \text{ — } H_2 + Br_2$$

nachweisen. Einzig beim Jodäthyl zersetzte sich der primär gebildete Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff, wie aus unseren Versuchen klar ersichtlich ist. (Vgl. w. u.)

Untersuchungen des Reaktionsverlaufes.

Vorerst soll der Begriff der photochemischen Reaktion genauer umschrieben werden. Eine reine photochemische Reaktion ist eine solche, bei der die Reaktion nur unter dem Einflusse des Lichtes vor sich geht; wobei in den meisten Fällen die umgesetzte Menge proportional der absorbierten Lichtmenge ist.

Die nach der oben geschilderten Arbeitsweise durchgeführten Photolysen ergaben folgende in den Tabellen 1 und 2 niedergelegten Resultate. Die spezifischen Reaktionsgeschwindikeiten k der Lichtversuche sind nach der Formel für die Reaktion zweiter Ordnung berechnet und zeigen eine befriedigende Konstanz in jeder einzelnen Reihe. Die 2. Reaktionsordnung war von vornherein die wahrscheinlichste, weil es sich ja im Grunde um nichts anderes als um die Verseifung eines Alkylesters der Bromwasserstoffsäure handelt. Die Berechnung geschah mit siebenstelligen Logarithmen; dies war nötig, weil, wie man sieht, die Spaltungsgeschwindigkeit eine ganz ausserordentlich langsame ist und demzufolge die umgesetzten Mengen extrem klein gegen die Normalität, also x sehr klein gegen die Anfangskonzentration a und b war. Dagegen erlaubte gerade letzterer Umstand einen mathematischen Kunstgriff, der uns zu einer, soweit uns bekannt, noch kaum gebrauchten Näherungsmethode zur Bestimmung der Reaktionsordnung geführt hat.

Bezeichnet man mit x die Differenz zweier titrierter x-Werte und mit t die zugehörige Zeitdifferenz in Stunden und vernachlässigt x selbst gegen a und b, so geht die strenge Differenzialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(b-x)$$

über in die Differenzialgleichung

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k\,(a-x)\,(b-x) = k.\ b.\ a.$$

und im allgemeinsten Fall für eine Reaktion beliebiger Ordnung mit den ganzzahligen Exponenten m und n wird

$$k = \frac{\Delta x / \Delta t}{a^m . b^n}$$

wodurch sich auf bequemste Weise die Reaktionsordnung viel sicherer bestimmen lässt, als durch Vergleich der verschiedenen

strengen integrierten Ausdrücke für verschiedene Ordnungen. Die absoluten Werte von k dagegen lassen sich natürlich aus den integrierten Formeln genauer ermitteln, als aus den Differenzialquotienten, vorausgesetzt daß man sicher ist, mit welcher Ordnung man es zu tun hat.

Die römischen Zahlen geben die Nummer der Versuchsreihe in den Tabellen 1 und 2 an.

	1. Ordnung $k = \frac{\Delta x/\Delta t}{a}$	2. Ordnung $k = \frac{\Delta x/\Delta t}{a.\ b}$	3. Ordnung $k = \frac{\Delta x/\Delta t}{a.\ b^2}$
Versuch 5: a=1.b=½	0,001310	0,000262	0,000524
„ 1: a=1.b=1	0,000250	0,000250	0,000250
„ 4: a=1.b=5	0,001110	0,000220	0,000049
	$k = \frac{\Delta x/\Delta t}{b}$	$k = \frac{\Delta x/\Delta t}{a.\ b}$	$k = \frac{\Delta x/\Delta t}{a^2.\ b}$
„ 2: a=2.b=1	0,000574	0,000287	0,000144
„ 3: a=3.b=1	0,000710	0,000237	0,000079

Durch diese Befunde wird einwandfrei erwiesen, daß die vorliegende Reaktion nach 2. Ordnung verläuft im Lichte. In Tabelle 1 sind überdies die Resultate einiger unter genau gleichen Versuchsbedingungen im D u n k e l n ausgeführter Parallelversuche mitgeteilt. Auch hier ergibt sich die 2. Ordnung, nur ist die **Konzentration des Bromäthyls veränderlich, des Wassers konstant.**

Tabelle 1.

Wasser b = 1,8 gr. = 1 Mol in 1000 ccm. Temperatur = 38 Grad.
Alkohol auf 100 ccm. aufgefüllt
Abstand = 10 cm.
Ampère = 3,4
Titr. Mge. = 10 ccm. lg. Titer = 97537

Versuch 1: **Bromäthyl** = 10,9 gr. = 1 Mol in 1000 ccm. = a

Zeit.	Verbrauch.	Minuten.	k—Licht.	k—Dunkel
9,00	0,35	0		
10,00	0,60	60		
11,00	0,85	120	0,000250	0,000240
12,00	1,10	180	250	
14,00	1,70	300	275	

15,00	2,20	360	320	
17,00	2,75	480	300	
Versuch 2: **Bromäthyl** = 21,8 gr. = 2 Mol = a				
10,00	0,35	0		
11,00	0,55	60	0,000250	0,000188
12,00	1,40	120	257	
13,30	2,30	210	279	
15,00	3,15	300	285	
16,00	3,80	360	288	
16,30	4,20	390	294	
17,00	4,60	420	305	
18,00	5,40	480	317	
„ 3: **Bromäthyl** = 32,7 gr. = 3 Mol = a				
10,30	0,35	0		
11,00	0,55	30		
12,00	1,25	90	0,000150	0,000153
13,30	2,35	180	223	
14,30	3,10	240	230	
15,30	4,00	300	243	
16,30	4,70	360	243	
17,30	5,50	420	246	
„ 4: **Bromäthyl** = 109 gr. = 10 Mol = a				
10,30	0,35	0		
11,00	0,90	30		
12,00	1,35	90	0,000167	0,000136
13,30	2,60	180	188	
15,00	3,70	270	182	
15,30	4,70	300	218	
16,00	5,30	330	226	
17,00	7,20	390	265	

Konzentration des Wassers veränderlich, Bromäthyl konstant.

Tabelle 2.

Bromäthyl a = 10,9 gr. = 1 Mol in 1000 ccm. Temperatur = 38 Grad.
Alkohol auf 100 ccm. aufgefüllt.
Abstand = 10 cm.
Ampère = 3,4
Titr. Mge. = 10 ccm. lg Titer = 97537

Versuch 1: **Wasser** = 0,9 gr. = ½ Mol in 1000 ccm. = b

Zeit.	Verbrauch.	Minuten.	k—Licht.	k—Dunkel.
9,45	1,35	0		
11,45	1,60	120	0,000250	
13,45	1,75	240	201	
16,45	2,00	420	186	
18,00	2,30	495	230	

„ 2: **Wasser** = 1,8 gr. = 1 Mol in 1000 ccm. = b

9,00	0,35	0		
10,00	0,60	60		
11,00	0,85	120	0,000250	0,000240
12,00	1,10	180	250	
14,00	1,70	300	275	
15,00	2,20	360	320	
17,00	2,75	480	308	

„ 3: **Wasser** = 9 gr. = 5 Mol in 1000 ccm. = b

11,15	0,45	0		
12,15	1,50	60	0,000210	
14,15	3,55	180	207	
16,00	5,35	285	207	
17,00	6,50	345	211	

Der hier mit k—Dunkel bezeichnete Wert der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit ist durchweg erheblich kleiner als bei k—Licht, aber dennoch von derselben Grössenordnung. Damit ist erwiesen, daß die Spaltung des Bromäthyls sicher k e i n e reine Lichtreaktion ist, sondern eine Photolyse, d. h. die Dunkelreaktion der Verseifung des Bromwasserstoffsäureäthylesters wird durch ultraviolettes Licht katalytisch beschleunigt ohne daß sich dabei die als 2. Ordnung festgestellte Reaktionsordnung ändert. Es ändert sich also nur der Wert von k.

Ordnung der Dunkelreaktion.

Um bezüglich der Ordnung der Dunkelreaktion völlig sicher zu gehen, wurden ausser den oben schon mitgeteilten Parallelversuchen noch einige weitere Dunkelversuche, also Autolysen an Bromäthyl-Wassermischung in Aethylalkohol vorgenommen, wobei weniger die Absolutwerte von k, als die relative Konstanz derselben beachtet werden sollte. Diese Versuche wurden in Glasgefässen vorgenommen und zur Titration nur eine $^1/_5$ normale

Barytlauge verwendet, was hier angängig war, weil die Versuche auf mehrere Tage ausgedehnt wurden und daher die umgesetzten Mengen erheblich grössere waren. Von den folgenden mit *, * *, * * * bezeichneten Versuchen wurde der erste bei ca. 45 Grad in einem elektrisch geheizten Trockenschrank; die beiden anderen in einem elektrisch geheizten Wasserthermostaten durchgeführt, wobei sich folgende Werte ergaben:

Tabelle 3.

Versuch * : **Bromäthyl** = a = 1. **Wasser** = b = 1.
Temperatur = 45 Grad.

Zeit (Std).	Verbrauch.	k—Dunkel.
0	0,11	
24,5 (Δt)	0,46	0,000299
148 „	3,00	306
192 „	5,47	301

Versuch * * : **Bromäthyl** = a = 2. **Wasser** = b = 2.
Temperatur = 38 Grad.

0	0,14	
20	0,84	0,000166
24	0,87	146
173,4	5,50	156

Versuch * * * : Bromäthyl = a = 1. Wasser = b = 4.
Temperatur = 38 Grad.

0	0,54	
2,2	0,58	0,000191
3,8	0,72	176

Wenn auch diese Versuche wegen der oben erwähnten Umstände bezüglich der k—Werte nicht denselben Anspruch an Genauigkeit genügen können, wie die mit $^1/_{100}$ normal Barytlauge titrierten Versuche in den Tabellen 1 und 2, so erweisen sie doch einwandfrei, daß wie zu erwarten auch die Dunkelreaktion der Verseifung des Bromäthyls exakt der 2. Ordnung der Reaktion folgt.

Vergleichende Theorie der beiden Umsätze.

Nach JOH. PLOTNIKOW, welcher den Fall einer katalytischen Lichtreaktion die mit der parallelen Dunkelreaktion zusammenfällt für den Fall einer Reaktion 1. Ordnung streng behandelt hat, muß eine solche in dem genannten speziellen Fall der folgenden Differenzialgleichung genügen, wobei für die Lichtabsorption die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes postuliert wird:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{g.\ J}{1}\ (1 - e^{-j.\ 1\ (a-x)}) + k.\ (a-x)$$

Für g = o haben wir die Dunkelreaktion, d. h. g ist die spezifische Konstante der Lichtreaktion, j der Extinktionskoeffizient, J die Beleuchtungsstärke und 1 die Schichtdicke, k ist die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Dunkelreaktion. Der hier vorliegende Fall einer Lichtkatalyse mit einer Reaktion 2. Ordnung ist theoretisch noch nicht behandelt worden, zumal unseres Wissens auch bis jetzt noch kein Beispiel hiefür bekannt war. Für den Fall 2. Ordnung unter der Einschränkung, daß nur eine chemische Komponente, hier also das Bromäthyl photochemisch empfindlich ist, muß lauten:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{g.\ J}{1}\ (1 - e^{-j.\ 1\ (a-x)})\ (b-x) + k\ (a-x).\ (b-x)$$

Das allgemeine Integral hat vorerst wenig praktisches Interesse, sodaß es genügen wird vorerst die zwei praktisch wichtigsten Grenzfälle 1. extrem starke und 2. sehr schwache Absorption durchzuführen.

1. Fall: Starke Absorption des Lichtes durch die Komponente a. Hier verschwindet die Exponentialfunktion und wir erhalten einfacher:

$$\frac{dx}{dt} = k\ \left(\frac{g.\ J}{k.\ 1} + a - x\right).\ (b-a)$$

woraus durch Integration, wenn man zur Abkürzung die neue Konstante einführt:

$$c = \left(\frac{g.\ J.\ o}{k.\ 1} + a\right)$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{c-b} \ln \frac{b\ (c-x)}{c\ (a-x)}$$

somit exakt wieder eine Reaktion 2. Ordnung; aber mit dem Unterschied, daß an Stelle von der Anfangskonzentration a der absorbierenden Komponente in der Gleichung für die Dunkelreaktion die hier konstante Funktion der Lichtintensität und der Schichtdicke tritt. Dagegen bleibt hier die spezifische Reaktionst geschwindigkeit dieselbe wie im Dunkeln, nur der Umsatz is-

nach gleicher Zeit im Lichte ein anderer als im Dunkeln. Dies ist also n i c h t unser Fall.

2. Fall: Schwache Lichtabsorption der photochemischen Komponente a. Wir entwickeln die Exponentialfunktion und brechen wegen der Kleinheit von j mit dem linearen Gliede ab, wodurch die Differentialgleichung übergeht in:

$$\frac{dx}{dt} = (g.\ J.\ 1 + k).\ (a - x).\ (b - x)$$

woraus durch Integration sich t als Funktion von x ergibt zu:

$$k' = (k + g.\ J.\ j) = \frac{1}{t\ (a - b)} .\ \ln \frac{b\ (a - x)}{a\ (b - x)}$$

Das ist der hier vorliegende Fall einer Reaktion 2. Ordnung, bei welcher der Einfluß der Belichtung einfach in einer Erhöhung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Dunkelreaktion besteht, wo also an Stelle von k—Dunkel jetzt die größere Konstante

$$\underset{\text{(Licht)}}{k'} = \underset{\text{(Dunkel)}}{(k + g.\ J.\ j)}$$ tritt.

Zugleich ergibt sich hier die zu erwartende Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität. Bemerkenswert ist, daß hier die Schichtdicke aus dem Resultat herausfällt. Doch ist bei einer so durchsichtigen Substanz wie Bromäthyl dieses verständlich.

Einfluß der Dunkelreaktion.

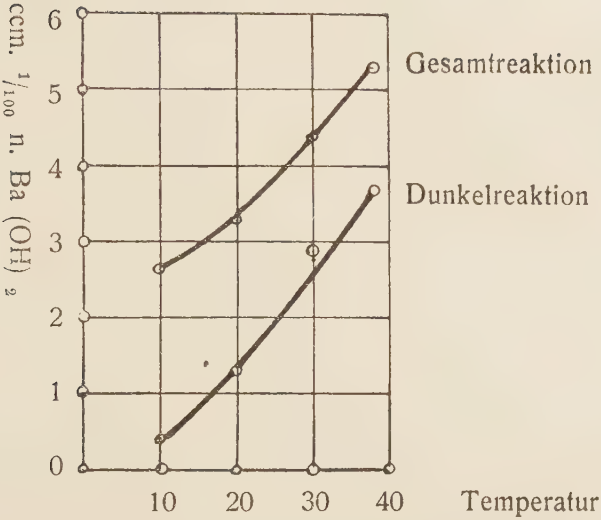
Wie Anfangs schon bemerkt wurde, liessen wir parallel mit jedem Lichtversuche einen entsprechenden Versuch im Dunkeln vor sich gehen und kamen z. B. bei Temperaturversuchen zu folgenden Zahlen:

Temperatur. Verbrauch nach 360 Minuten an $^1/_{100}$ norm. Baryt.

	Gesamtvers.	Dunkelvers.	% des Dv. v. Gesamtvers.
10 Grad.	2,65	0,4	16%
20 „	3,30	1,3	35%
30 „	4,40	2,9	65%
38 „	5,3	3,7	75%

oder in vergleichenden Kurven dargestellt, ergibt sich folgendes Bild:

Fig. 4



Auf der Abscissenachse sind die Temperaturintervalle, bei denen die Versuche vorgenommen wurden; auf der Ordinatenachse die für die 10 ccm. welche nach 360 Minuten aus dem Reaktionsgemisch herauspipettiert wurden, verbrauchte Menge $^1/_{100}$ norm. Bariumhydroxydlösung, aufgetragen. Aus obigen Zahlen und Vergleichskurven geht mit grosser Deutlichkeit hervor, daß die Dunkelreaktion einen grossen Teil der Gesamtreaktion für sich in Anspruch nimmt und bei 38 Grad, bei dem Konzentrationsverhältnis von 1 Mol Bromäthyl und 10 Mol Wasser bis zu 75% der Gesamtreaktion ausmacht.

Ja beim Amylbromid geht der Einfluß der Dunkelreaktion so weit, daß dieselbe 100% beträgt, also das ultraviolette Licht gar keinen Einfluß mehr auf die Reaktion ausübt.

Aus diesen Ergebnissen haben wir den Schluß gezogen, daß das ultraviolette Licht einzig und allein nur eine k a t a l y t i s c h beschleunigende Wirkung hervorruft und die Reaktionsgeschwindigkeit überdies nur von der Konzentration und der Temperatur abhängig ist. Demnach ist die Auffassung BENRATH'S, wonach die Zersetzung von Halogenalkyl mit Wasser eine reine photochemische Reaktion ist, nicht mehr aufrecht zu erhalten.

Einfluß der Temperatur.

Auch diese Messungen wurden am Bromäthyl durchgeführt und erstreckten sich von 10 Grad bis 38 Grad. Höhere Tem-

peraturen als 38 Grad waren bei Athmosphärendruck nicht mehr möglich zu untersuchen, weil der Siedepunkt des Bromäthyls bei 39 Grad liegt.

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Temp. = 10 Grad. a = 1. b = 10 (Zeit in Minuten)

t.	x.	a—x	b—x.	k.
60	0,0003779	0,9996221	9,9996221	0,00000027
120	0,0007559	0,9992441	9,9992441	31
240	0,001464	0,9985355	9,9985355	26
300	0,0021734	0,9978268	9,9978268	31
360	0,002504	0,997496	9,997496	30
430	0,0032125	0,9967875	9,9967875	32

M. K = k. 0,4343 = 0,00000012

Temp. = 20 Grad.

90	0,0006614	0,9993386	9,9993386	0,00000031
120	0,0009449	0,9990551	9,9990551	33
180	0,0017008	0,9982992	9,9982992	40
240	0,0019842	0,9980158	9,9980158	35
300	0,0025511	0,9974489	9,9974489	35
360	0,003118	0,996882	9,996882	37

M. K = k. 0,4343 = 0,00000015

Temp. = 30 Grad.

30	0,0003307	0,9996693	9,9996693	0,00000046
150	0,001323	0,998677	9,998677	38
210	0,002078	0,997922	9,997922	43
300	0,003307	0,996693	9,996693	47

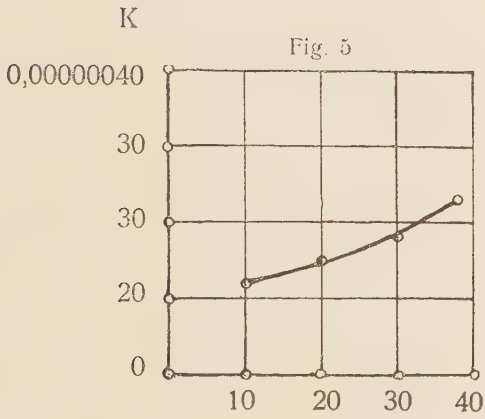
M. K = k. 0,4343 = 0,00000018

Temp. = 38 Grad.

60	0,0007559	0,9992441	9,9992441	0,00000052
120	0,0015118	0,9984282	9,9984282	54
180	0,0022677	0,9977323	9,9977323	54
240	0,003023	0,996977	9,996977	54
360	0,005008	0,994992	9,994992	60

M. K = k. 0,4343 = 0,00000023

oder in einer Kurve gezeigt:



Daraus geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Als Grössenmaß der Temperaturabhängigkeit diente uns der von A. SKRABAL angegebene Quotient:

$$Q = \frac{KT + 10}{KT}$$

für eine homogene Reaktion. In der folgenden Tabelle sind diese Quotienten einander gegenübergestellt.

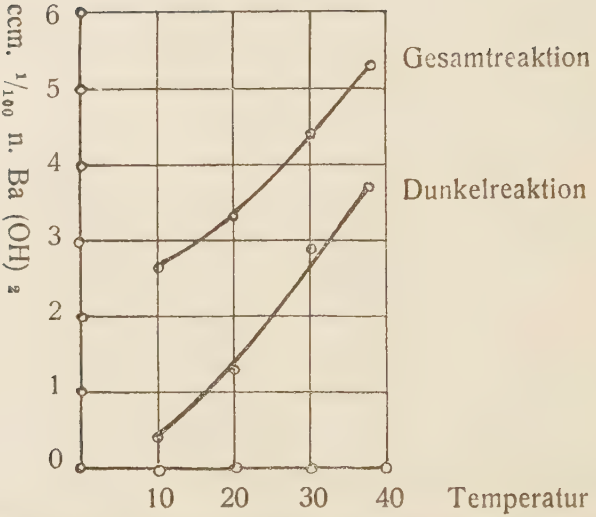
T.	K.	Q
10	0,00000012	1,84
20	15	1,66
30	18	1,55
38	23	1,43
	Mittel =	1,62

Diese Zahlen beweisen, daß eine Steigerung der Temperatur um den gleichen Betrag die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung von Halogenalkyl mit Wasser um mehr als das 1,5 fache steigert. Die Dunkelreaktion bei diesen Versuchen der Temperaturabhängigkeit nimmt mit folgenden %-Zahlen an der Gesamtreaktion teil:

T.	%
10	16
20	35
30	65
38	75

oder übersichtlich durch folgende Vergleichskurven gezeigt:

Fig. 6



Aus diesen Kurven und %-Zahlen ersieht man, daß die Dunkelreaktion mit steigender Temperatur rascher zunimmt als die Gesamtreaktion. Ein weiterer Beweis hierfür ist der Temperaturquotient der Dunkelreaktion.

T	k	Q
10	0,00000002	6,00
20	5	3,00
30	13	1,76
38	19	1,52
	Mittel =	3,07

Einfluß der Konzentration.

Bei Aenderung der Konzentration der beiden Komponenten Wasser und Bromäthyl zeigte sich, daß die Konzentration beider Komponenten von großem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Um die Rechnung zu vereinfachen liessen wir Bromäthyl und Wasser stets in molekularen Verhältnissen miteinander reagieren oder in ganzzahligen Vielfachen derselben.

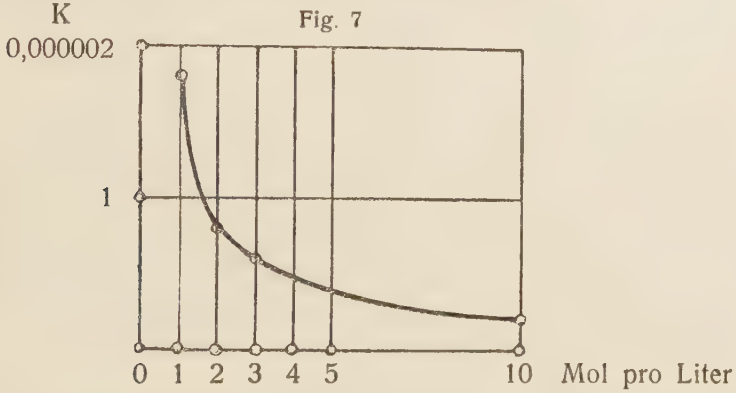
A. Konzentration des Bromäthyls variiert. Konzentration des Wassers konstant.

Die Konzentration des Wassers betrug bei allen Versuchen 1,8 gr. in 100 ccm. des Reaktionsgemisches. Als Resultate für unsere Messungen ergaben sich folgende Konstanten:

Mol C_2H_5Br pro Liter	k	c. k
1	0,0000018	0,0000018
2	8	16
3	6	18
10	2	20

oder in einem Koordinatensystem gezeichnet, wobei auf der Abscissenachse die Mol Bromäthyl pro Liter und als Ordinaten die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit eingetragen sind. Die Kurve könnte eine gleichseitige Hyperbel sein.

Fig. 7



Die Kurve zeigt, daß bei zunehmender Konzentration des Bromäthyls eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit resultiert und zwar ist die Abnahme ziemlich genau umgekehrt proportional der Konzentration des Bromäthyls:

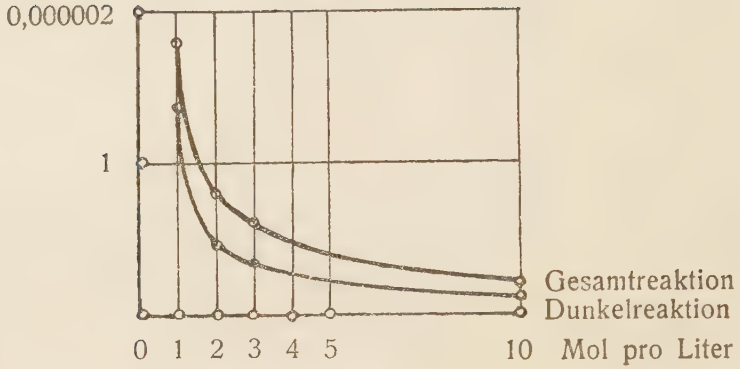
Konz. C_2H_5Br	Konstanten	Verhältnis
1 : 2 =	8 : 18	18 : 16
1 : 3 =	6 : 18	18 : 18
1 : 10 =	2 : 18	18 : 20

Die Dunkelreaktion nimmt bei diesen obigen Versuchen mit folgenden % an der Gesamtreaktion teil:

Mol C_2H_5Br pro Liter	%
1	70
2	65
3	63
10	55

oder die Gesamtreaktion mit der Dunkelrektion verglichen ergibt in einem Koordinatensystem gezeichnet, folgendes Bild:

Fig 8



Daraus geht hervor, daß sowohl die Gesamt-, wie auch die Dunkelreaktion mit steigender Konzentration des Bromäthyls abnimmt. Doch ist die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Dunkelreaktion grösser als bei der Gesamtreaktion.

Die Konzentration des Bromäthyls konnte nicht höher als 10 Mol gesteigert werden, da sich dasselbe gerade noch bei 38 Grad mit der entsprechenden Menge Wasser und Alkohol klar auflöste.

B. Konzentration des Wassers variiert. Konzentration des Bromäthyls konstant.

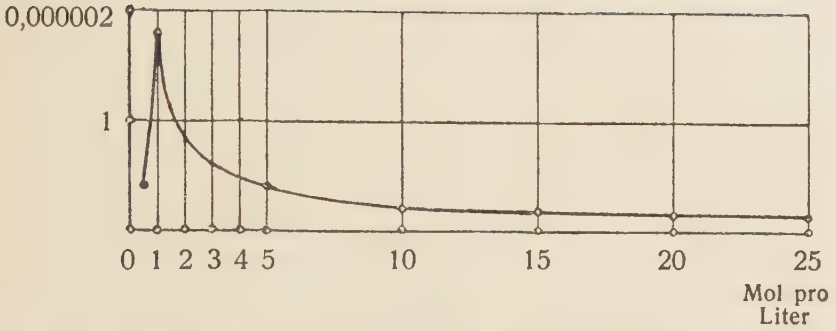
Die Konzentration des Bromäthyls betrug bei allen Versuchen 10,9 gr. in 100 ccm. Reaktionsgemisch.

Als Konstanten ergaben sich folgende Zahlen:

Mol Wasser pro Liter.	k
½	0,0000004
1	18
5	4
10	2
15	18
20	13
25	12

oder in graphischer Darstellung, wobei die Mol Wasser als Abscissen, die Konstanten als Ordinaten aufgetragen sind.

Fig. 9

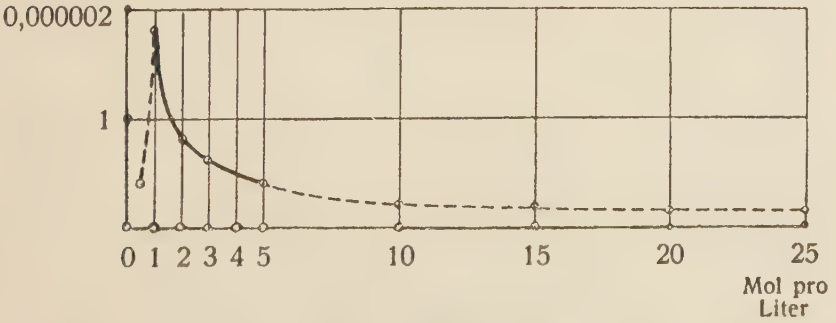


Die Versuche unter ½ Mol Wasser ergaben nach 6 Stunden auch nicht die geringste Spur von Zersetzung. Wie obiges Kurvenbild zeigt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit rapid von ½ Mol Wassergehalt zu einem Maximum bei 1 Mol, um dann stark abzunehmen bis zu 10 Mol und von dieser Konzentration weg fast unmerklich zu sinken.

Die Versuche mussten bei 45 gr. Wasser in 100 ccm. Reaktionsgemisch abgebrochen werden, weil sich das Verhältnis von 10,9 gr. Bromäthyl und 45 gr. Wasser gerade noch mit Alkohol auf 100 ccm. aufgefüllt, klar bei 38 Grad löste.

Vergleichen wir die Reaktionskurven von Bromäthyl und Wasser miteinander, so ergibt sich, daß beide einander identisch sind. Daraus folgt, daß die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmendem Gehalte der einen oder der anderen Komponente dieselbe ist:

Fig. 10



—— = Mol C_2H_5Br pro Liter

- - - - = „ H_2O „ „

Die Dunkelreaktion nimmt bei den Konzentrationsänderungen des Wassers mit folgenden % an der Gesamtreaktion teil:

Mol Wasser pro Liter	%
½	50
1	70
5	71
10	69
15	73
20	84
25	46

Diese Zahlen beweisen wieder, daß keine reine Lichtreaktion vorliegt, sondern daß die ultravioletten Strahlen nur katalytisch wirken und die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Temperatur und der Konzentration der Komponenten abhängig ist.

Einfluß der Konstitution.

Im folgenden Kapitel sollen meine Befunde über den Einfluß des Halogenes und des Radikales sowohl, als auch der Isomerie auf die spez. Reaktionsgeschwindigkeit mitgeteilt werden.

A. Halogen.

Zu den Versuchen mit verschiedenem Halogen verwendeten wir: Chlor-, Brom- und Jodäthyl und führten diese Bestimmungen bei 10 Grad aus; da das Chloräthyl bei 12 Grad siedet, verbot sich die Wahl einer höheren Temperatur für vergleichende Messungen. Auch hier wurde, wie in allen anderen Versuchen $^1/_{10}$ Mol Halogenalkyl und 1 Mol Wasser gemischt und das Ganze mit Alkohol auf 100 ccm. aufgefüllt. Um die Temperaturkonstanz zu haben, musste, da die Temperatur des Leitungswassers nie unter 11,5 Grad sank, mit Eiswasser gekühlt und dasselbe mit Regulator und Heizspirale auf 10 Grad gehalten werden. Auch hier erfolgte die Zersetzung nach folgendem Schema:

Halogenalkyl + Wasser = Halogenwasserstoff + Alkohol.

Nur bei Jodäthyl ging die Reaktion noch eine Stufe weiter, indem der gebildete Jodwasserstoff weiter zersetzt wurde nach:

$$2HJ \longrightarrow H_2 + J_2$$

Für die Versuche mit Jodäthyl verwendeten wir die folgende Methode: Das freigewordene Jod wurde unter Zusatz von Kaliumjodid mit $^1/_{100}$ normaler Thiosulfatlösung titriert und nachher der übrigbleibende Jodwasserstoff mit Bariumhydroxydlösung bestimmt.

Die Konzentration des gebildeten Jodwasserstoffes stieg zu einem Maximum nach 120 Minuten, während der weiter entwickelte sich unter Einwirkung des ultravioletten Lichtes zu molekularem Jod zersetzte.

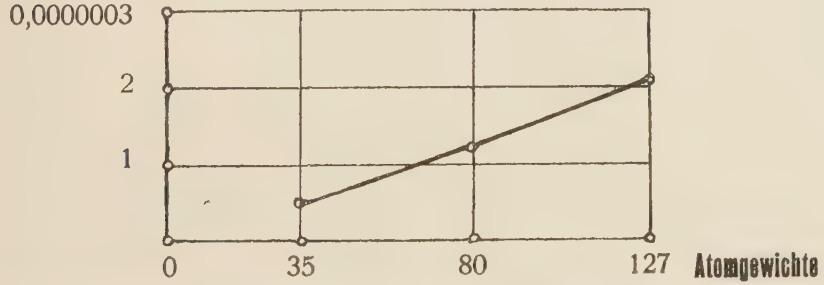
Die Dunkelreaktion betätigt sich hier nur mit 1,3% an der Gesamtreaktion. Der dabei gebildete Jodwasserstoff zersetzte sich nicht weiter. Daraus folgt deutlich, daß die Zersetzung von Jodäthyl mit Wasser eine r e i n chemische Reaktion ist, die durch das ultraviolette Licht beschleunigt wird. Nur im Falle der Bildung von freiem Jod wirken die ultravioletten Strahlen photochemisch.

Beim Bromäthyl betrug die Dunkelreaktion 22% und beim Chloräthyl 44%.

Halg. Alkyl	k	Dunkelreakt.
Chloräthyl	0,00000005	44%
Brom „	12	22%
Jod „	21	1,3%

Daraus folgt, daß mit zunehmendem Atomgewichte die Gesamtreaktion größer wird und zwar ziemlich genau im Verhältnis des entsprechenden Atomgewichtes des Halogenes, wie folgende graphische Darstellung zeigt:

Fig. 11



Als Abscisse sind die Atomgewichte, als Ordinaten die Konstanten. Die Dunkelreaktion dagegen nimmt mit steigendem Atomgewichte ab.

Homologe des Bromäthyls.

Untersucht wurden: Aethylbromid, Propylbromid, Butylbromid und Iso-Amylbromid.

Die Versuchsbedingungen waren folgende: $^1/_{10}$ Mol Halogenalkyl wurde mit 1 Mol Wasser vermischt und mit absolutem

Alkohol auf 100 ccm. aufgefüllt und bei 38 Grad im Thermostaten belichtet. Einzig beim Iso-Amylbromid konnten nicht $^1/_{10}$ Mol Halogenalkyl mit 1 Mol Wasser vermischt und mit Alkohol auf 100 ccm. aufgefüllt werden, weil in diesem Verhältnis keine klare Lösung mehr erzielt werden konnte. Deshalb verwendeten wir $^1/_{20}$ Mol Iso-Amylbromid und ½ Mol Wasser und brachten es durch Auffüllen mit Alkohol auf 100 ccm. zum klaren Lösen. Als Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit fanden wir folgende Werte (Zeit in Minuten).

Halogenalkyl.	k.
Aethylbromid	0,000000023
Propyl „	17
Butyl „	178
Iso-Amyl „	5046

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist beim Propyl- und Butylbromid kleiner als beim Aethylbromid. Dagegen ungemein groß beim Iso-Amylbromid. Doch ist der Reaktionsverlauf dieses letzteren sehr verschieden von den drei ersteren, während bei denselben die Zersetzungsgeschwindigkeit langsam steigt, nimmt sie beim Amylbromid in den ersten 30 Min. rapid zu, um dann immer langsamer zu werden und nach 210 Min. ganz aufzuhören, wie folgende Kurve zeigt:

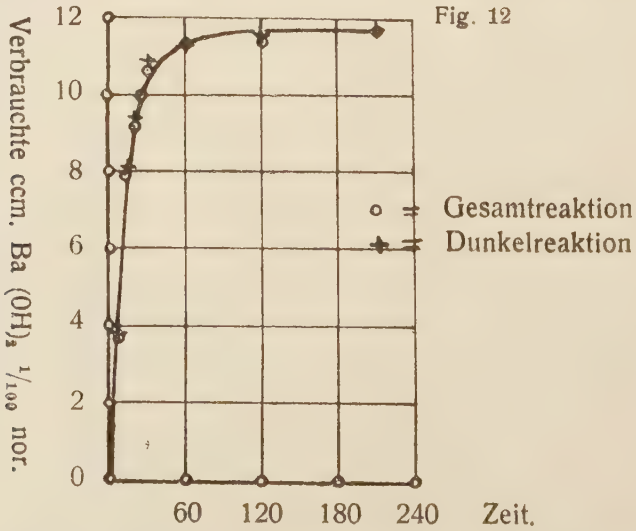


Fig. 12

Als Abscissen sind die Zeiten, als Ordinaten die verbrauchten ccm. $^1/_{100}$ norm. Barytlösung aufgetragen.

Die Dunkelreaktion beträgt beim Iso-Amylbromid 100%, wie auch obiges Kurvenbild veranschaulicht. Daraus geht hervor, daß das ultraviolette Licht gar nicht mehr katalytisch wirkt, sondern daß die Reaktion einzig und allein nur von der Temperatur und der Konzentration der Komponenten abhängig ist. Diese Tatsache ist auch eine Bestätigung für unsere Behauptung, daß die Zersetzung von Halogenalkyl mit Wasser keine reine Lichtreaktion ist.

Wenn wir die Dunkelreaktion der folgenden Halogenalkyle miteinander vergleichen:

Propylbromid = 30 %
Butyl „ = 33 %
Amyl „ = 100 %

so können wir daraus den Schluß ziehen, daß mit steigendem Molekulargewichte die katalytische Wirkung der ultravioletten Strahlen ab-, die Dunkelreaktion dagegen zunimmt. Doch lässt sich bei diesen Versuchen keine bestimmte Gesetzmässigkeit nachweisen.

Orientierender Versuch über die Reaktionsgeschwindigkeit bei isomeren Alkylhalogeniden.

Als Abschluß unserer Bestimmungen über die gegenseitige Wirkung von Halogenalkyl und Wasser im ultravioletten Lichte untersuchten wir noch das Verhalten von Isomeren und erhielten für die Reaktionsgeschwindigkeit nach 6 Stunden:

Norm. Propylbromid = 0,00000017
Iso- „ = 52

als Dunkelreaktion:

Norm. Propylbromid = 30 %
Iso- „ = 36 %

Wie diese Zahlen zeigen ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht und ebenso bei der Dunkelreaktion beim Isopropylbromid grösser als beim normalen. Doch lassen sich aus einem einzigen Beispiele noch keine allgemeinen Schlüsse auf das Verhalten der Isomeren ziehen. Bemerkenswert ist, daß auch hier die räumlich symetrischer gebaute Molekel sich als stabiler erweist.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Lebenslauf.

HENNY SCHNEIDER von Basel, geb. 22. Juli 1897 in Arosa (Graubünden) als Sohn des Dr. med. THEODOR SCHNEIDER von Basel und seiner Ehefrau Berta geb. GEIGER.

Ich besuchte die Primarschule in Birsfelden, die untere und obere Realschule in Basel und erhielt im Oktober 1916 das Reifezeugnis. Im Wintersemester 1916/17 war ich als Studierender an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich, Abteilung für Maschineningenieure, eingeschrieben. Durch Militärdienst unterbrochen, ließ ich mich Ende Sommer-Semester 1917 an der Universität Basel immatrikulieren und wandte mich ganz dem Chemiestudium zu. Meine anorganische Ausbildung erfolgte unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. FR. FICHTER, meine organische unter Herrn Prof. Dr. H. RUPE. Im Winter 1919 bestand ich das erste, im Sommer 1920 das zweite Vorexamen.

Im Sommer- und Wintersemester 1918 war ich bei Herrn Prof. Dr. FICHTER Vorlesungsassistent. Im Oktober 1920 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. BERNOULLI die vorliegende Arbeit, die ich im Sommer 1923 abschliessen konnte. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. BERNOULLI, FICHTER, HAGENBACH, RUPE, RUGGLI, SCHMIDT, VEILLON, ZICKENDRAHT.

Allen diesen Herren gebührt mein verbindlichster Dank, in besonderem Masse meinem hochverdienten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. L. BERNOULLI für das mir stets erwiesene Wohlwollen.